



УДК 539.22:548.12

UDC 539.22:548.12

МУАР-ЭФФЕКТ СЛОЕВ ОКТАГРАФЕНА**MOIRE EFFECT OF T-CARBON LAYERS***Шахова Л. С., Долгачев Ю. В.,
Арефьева Л. П.**Shakhova L. S., Dolgachev Yu. V.,
Arefyeva L. P.*

Донской государственный технический
университет, Ростов-на-Дону, Российская
Федерация

Don State Technical University, Rostov-on-Don,
Russian Federation

shahowa.lilya@yandex.uashahowa.lilya@yandex.uayuridol@mail.ruyuridol@mail.ruLudmilochka529@mail.ruLudmilochka529@mail.ru

Двумерные наноаллотропы углерода с более сложной, чем у графена, кристаллической решеткой являются перспективными материалами для наноэлектроники и других отраслей промышленности. В статье представлены результаты компьютерного моделирования в прикладной программе NanoEngineer по выявлению муаровых структур в углеродных слоях. Объектом исследования является октаграфен — полупроводниковый материал с широкой запрещенной зоной. Показано, что монослой октаграфена при повышении температуры до сотен градусов искажается и в дальнейшем лавинообразно разрушается. Найдены две муаровые структуры бислоев октаграфена с почти симметричными «отверстиями». Также установлено, что соединенные под определенным углом два монослоя октаграфена термически устойчивы и образуют подобие пространственного муар-эффекта с локализацией в области соединения.

Two-dimensional carbon nanoallotropes with a more complex crystal lattice than graphene are promising materials for nanoelectronics and other industries. The article presents the results of computer simulation in the NanoEngineer application program for identifying moire structures in carbon layers. The object of the study is T-carbon - a semiconductor material with a wide band gap. It is shown that when the temperature rises to hundreds of degrees, the monolayer of T-carbon is distorted and later collapses like an avalanche. Two moire structures of T-carbon bilayers with almost symmetric “holes” are found. It is also established that the two monolayers of T-carbon joined at a certain angle are thermally stable and form a kind of spatial moire effect with localization in the region of the joint.

Ключевые слова: октаграфен (октатетраграфен), муар-эффект, аллотропы углерода, метастабильные двумерные структуры.

Keywords: T-carbon, moire effect carbon, allotropes, metastable 2D structures.

Введение. Теоретически предсказанные и экспериментально полученные двумерные наноаллотропы углерода со сложной кристаллической решеткой представляют особый интерес для исследователей с фундаментальной и прикладной точек зрения. В связи с уникальными упругими, оптическими и акустическими свойствами квазидвумерные аллотропы углерода находят применение в наноэлектронике, в частности, при разработке устройств гибкой наноэлектроники, наноакустооптики и наноакустоэлектроники [1–2]. В течение последнего десятилетия были синтезированы ранее предсказанные графин, графдин и октаграфен [3–8].

Одним из перспективных направлений исследований является моделирование свойств и изучение особенностей металлоуглеродных композитов на основе кристаллических плоскостей переходных металлов (железа, кобальта, никеля, палладия, платины, иридия, меди и золота) и

дисперсно-кластерного слоя углерода (графена) [9–10]. В композитах, полученных методами газофазной металлургии, исходя из принципа наименьшей энергии, происходит формирование муаровой гетероструктуры Me/G. Свойства муаровых гетероструктур значительно отличаются и от свойств субстрата (Me), и от свойств графена (G).

Другим актуальным направлением изучения углеродосодержащих материалов является новый взгляд на хорошо известные железоуглеродистые сплавы (стали и чугуны). Комбинации высокоэнергетического воздействия и(или) режимов термической обработки могут приводить к появлению, например, белых слоев в чугунах, естественной слоистой композиционной структуры, особых закалочных состояний [11–13].

Октаграфен — предсказанный квазидвумерный аллотроп углерода, состоящий из октаэдров и квадратов, образованных связями C–C (рис. 1) [8]. Длина ребер квадрата — 1,48 Å, длина остальных C–C связей 1,35 Å. Плотность октаграфена составляет 1,5 г/см³, твердость по Виккерсу 61,1 ГПа, что ниже твердости алмаза, но выше твердости кубического нитрида бора. Октаграфен является широкозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 3 эВ.

В работе [8] было показано, что октаграфен по отношению к графену является метастабильной твердотельной системой, так как его энергия связи меньше, чем у графена.

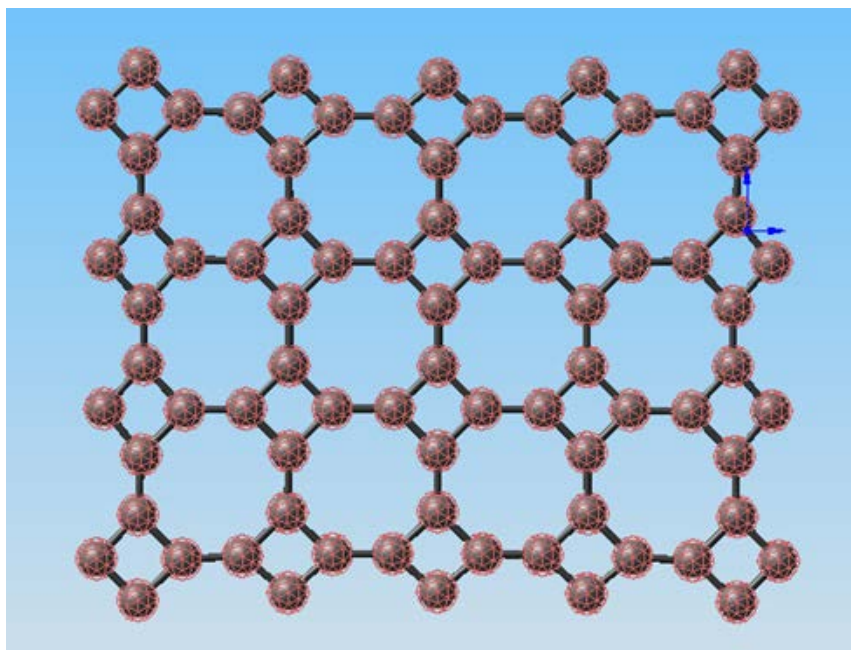


Рис. 1. Структура октаграфена, состоящая из октаэдров и квадратов

Одной из важнейших характеристик метастабильных структур является их термическая (или кинетическая) устойчивость [14–17]. В работах [15–16] было показано, что термодинамически устойчивые фуллерены могут иметь низкую кинетическую устойчивость и наоборот. Кинетическая устойчивость октаграфена изучалась методом молекулярной динамики. Результаты исследования показали, что образование дефектов в структуре октаграфена приводит к лавинообразному разрушению всей структуры, поэтому на практике могут быть использованы только мезоскопические образцы.

Ранее в работах [18–23] было теоретически и экспериментально показано существование устойчивых бислоев графена с углами муара 9, 27,8, 30 и 45°. Бислойные структуры графена имеют отверстия, края которых замкнуты, то есть на краях отверстий нет атомов с оборванными связями, что приводит к отсутствию химического взаимодействия этих атомов с окружающей средой.

Также замкнутые края отверстий не рассеивают электроны, что, в свою очередь, приводит к повышению подвижности носителей заряда в графеновых слоях [19–22].

В данной работе ставилась цель изучить возможные муар-эффекты при разных углах разориентации монослоев октаграфена. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи: 1) построить и оптимизировать по энергии октаграфеновые слои в прикладной программе NanoEngineer; 2) исследовать устойчивость структуры октаграфена в зависимости от температуры; 3) найти муаровые структуры слоев октаграфена.

Результаты вычислительных экспериментов и их обсуждение. Для моделирования плоскостей октаграфена авторы использовали программу NanoEngineer. Для построенных слоев использовались приемы минимизации энергии. Значения углов разориентации слоев задавались в плоскостях XY и YZ от 0 до 90°. Интервал температур задавался широким — от комнатной до нескольких тысяч кельвин.

При моделировании в режиме реального времени при повышении температуры более 2000 К происходит искажение структуры октаграфена, далее атомы смещаются из положений равновесия и покидают решетку. Происходит лавинообразное разрушение структуры, что согласуется с результатами исследования возникновения и динамики дефектов в октаграфене (рис. 2) [14].

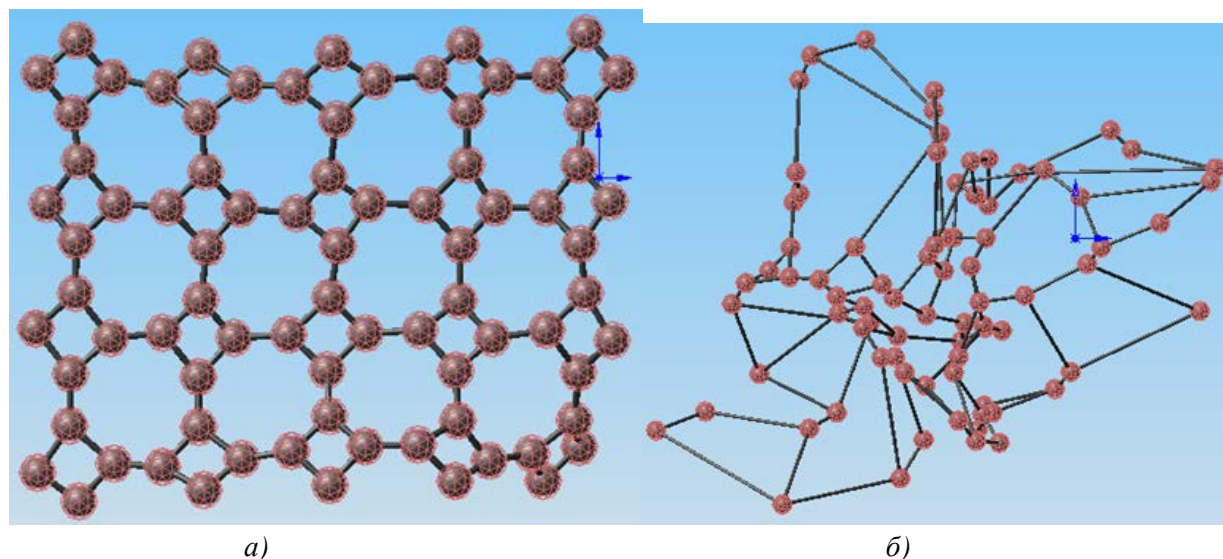


Рис. 2. Термическое искажение структуры октаграфена (а); лавинообразное разрушение структуры октаграфена при воздействии высоких температур (б)

На рис. 3а изображены два слоя октаграфена при наложении друг на друга — биоктаграфен. Угол разориентации слоев составляет 30° в плоскости XY. На рис. 3б показан биоктаграфен с углом разориентации слоев 40° в плоскости XY. Видно, что в обоих случаях образуются упорядоченные структуры с замкнутыми симметричными отверстиями, приблизительно имеющими форму окружности и образованными восьмью атомами или восьмью накладывающимися друг на друга октаэдрами. Далее идут несимметричные отверстия, образованные октаэдрами, однако граничные атомы слоев несколько смещены друг относительно друга. По аналогии с муар-эффектом в графеновых слоях можно предположить, что при замыкании «отверстий» уменьшится рассеяние носителей на крайних атомах и повысится проводимость материала [20–23].

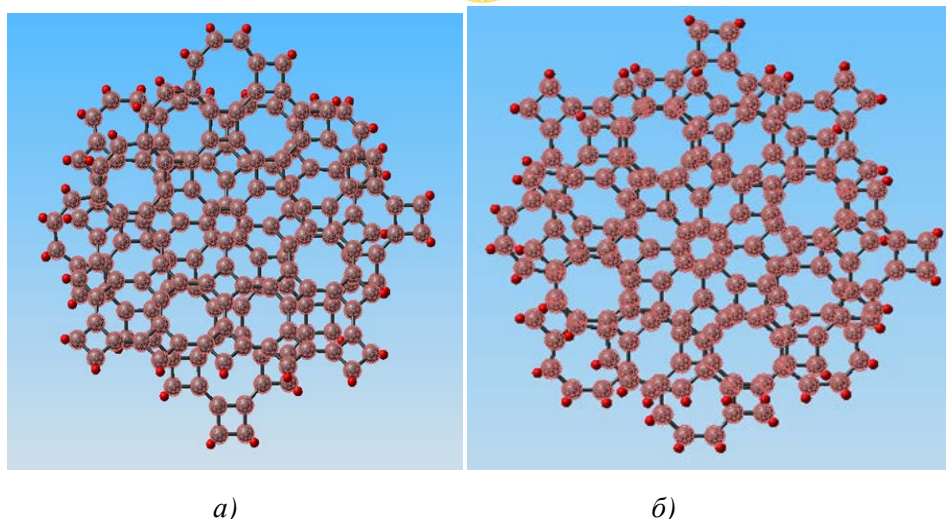


Рис. 3. Муаровый биоктаграфен, полученный поворотом слоев в плоскости XY на $\theta=30^\circ$ (а) и на $\theta=40^\circ$ (б)

Различные возможные схемы модифицирования октаграфена были рассмотрены в работе [24]. Все они сводятся к легированию структуры либо замещению отдельных атомов. Однако легирование приводит к структурной релаксации и разрушению или же возникновению больших фоновых мод. Муар-эффект в бислоях октаграфена должен быть более энергетически выгодным процессом, чем легирование монослоя, и с точки зрения технологии легче достижим.

Также авторами было проведено моделирование структуры, получаемой поворотом слоев октаграфена относительно друг друга в плоскости YZ на пространственный угол 30° . Таким образом, путем моделирования было найдено термически устойчивое соединение слоев октаграфена, происходящее по линии квадратов, являющихся структурной составляющей рассматриваемого аллотропа углерода. При этом октаэдры, граничащие с данными квадратами, так, как и при муар-эффекте, образуют симметричные отверстия. Также на рис. 4 видно, что слои октаграфена с одной стороны от линии соединения отклоняются друг от друга, с другой, наоборот, притягиваются на малый угол. Данный эффект требует более детального изучения.

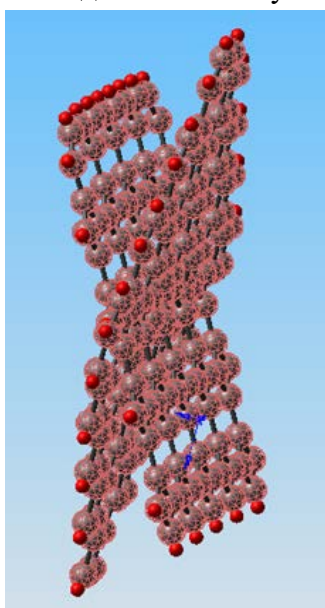


Рис. 4. Поворот слоев октаграфена в плоскости YZ на пространственный угол 30°

Заключение. Впервые получены муаровые структуры в бислоях октаграфена при углах разориентации слоев 30 и 40°. Увеличение углов разориентации до 90° не дает новых муаровых рисунков. Так как получаемые таким образом «отверстия» в бислое октаграфена симметричны, то можно сделать вывод, что муар-эффект слоев октаграфена позволит улучшить проводимость и расширить возможное применение данного аллотропа углерода.

Авторами исследована термическая устойчивость октаграфена в температурном интервале от 300 до 3000⁰ К. Структура монослоя октаграфена до температуры 2000⁰ К устойчива, что открывает достаточно широкие возможности ее применения. При дальнейшем увеличении температуры происходит лавинообразное разрушение монослоя.

С помощью двух слоев октаграфена при наложении одной структуры на другую и повороте на пространственный угол 30° можно получить устойчивое соединение слоев, происходящее по линии квадратов, являющихся структурной составляющей рассматриваемого аллотропа углерода. При этом октаэдры, граничащие с данными квадратами, как и при муар-эффекте, образуют симметричные отверстия. Возможно, полученная «пространственная муаровая структура» будет обладать отличными от монослоев и бислоев октаэдра локальными свойствами, в том числе электрическими и акустическими.

Библиографический список

1. Браже, Р. А. Акустические и оптические свойства графенов / Р. А. Браже, А. И. Кочаев, Р. М. Мефтахутдинов // Инжиниринг и технологии. — 2016. — Т. 1 (1). — С. 1–23.
2. Браже, Р. А. Графены и их физические свойства : учебное пособие / Р. А. Браже, А. И. Кочаев, Р. М. Мефтахутдинов. — Ульяновск : УлГТУ, 2016. — 139 с.
3. Haley M. M. Synthesis and properties of annulenic subunits of graphyne and graphdiyne nanoarchitectures /M.M. Haley // Pure Appl. Chem. – 2008. – Vol. 80. - №3. – P. 519-532.
4. Li G.X., Architecture of graphdiyne nanoscale films /G.X. Li, Y.L. Li, H.B. Liu, Y.B. Guo, Y.J. Li, D.B. Zhu. // Chem. Commun. – 2010. – Vol. 46. - P. 3256-3258.
5. Zhang, J. Pseudo-topotactic conversion of carbon nanotubes to T-carbon nanowires under picosecond laser irradiation in methanol / Jinying Zhang, Rui Wang, Xi Zhu, Aifei Pan, Chenxiao Han, Xin Li, Dan Zhao, Chuansheng Ma, Wenjun Wang, Haibin Su, Chunming Niu // Nature communication. – 2017. – Vol. - P. 1-7.
6. Baughman R.H. Structure-property predictions for new planar forms of carbon: Layered phases containing sp^2 and sp atoms / R.H. Baughman, H. Eckhardt, M. Kertesz. // J. Chem. Phys. – 1987. – Vol. 87. – № 11. – P. 6687-6699.
7. Narita N. Optimized geometries and electronic structures of graphyne and its family / N. Narita, S. Nagai, S. Suzuki, K. Nakao. // Phys. Rev. B – 1998. – Vol. 58. P. 11009-11014.
8. Sheng X.-L. T-Carbon: A Novel Carbon Allotrope / X.-L. Sheng, H.-J. Cui, F. Ye, Q.-B. Yan, Q.-R. Zheng, G. Su // Phys. Rev. Lett. - 2011. – Vol. 106. – P. 155703-156001.
9. Молекулярно-динамическое моделирование термоактивированных процессов формирования интерфейсных структур слоистых композитов состава 3D Me/C / В. А. Полухин [и др.] // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. ; под общей редакцией В. М. Самсонова, Н. Ю. Сдобнякова. — Тверь. — 2012. — Вып. 4. — С. 248–256.
10. Полухин, В. А. Деформационные механизмы в армированных графеном слоистых и матричных металлокомпозитах. Эксперимент и моделирование / В. А. Полухин, Э. Д. Курбанова // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. ; под общей редакцией В. М. Самсонова, Н. Ю. Сдобнякова. — Тверь. — 2017. — Вып. 9. — С. 376–382.

11. Pustovoit V.N., Dombrovskii Yu.M., Dolgachev Yu.V. Structural identification of the phenomenon of "white zone" // *Metal Science and Heat Treatment*. – 2017. – Т. 59. – № 1-2. – С. 3-7.
12. Пустовойт, В. Н. Сценарий роста трещины в стали со структурой ферритно-мартенситного композита / В. Н. Пустовойт, В. В. Дука, Ю. В. Долгачев // *Известия ВолгГТУ*. — 2017. — № 10 (205). — С. 118–121.
13. Pustovoit V.N., Dolgachev Y.V. Special features of the structure of martensite formed by hardening of steel in magnetic field in the temperature range of superplasticity of austenite // *Metal Science and Heat Treatment*. – 2012. – Т. 53. – № 11-12. – С. 515-519.
14. Подливаев, А. И. Кинетическая устойчивость октаграфена / А. И. Подливаев, Л. А. Опенев // *ФТТ*. — 2013. — Т. 55. — Вып. 12. — С. 2464–2467.
15. Openov, L.A. Comparative kinetic stability of classical and non-classical fullerenes C₄₆ / L. A. Openov, A.I. Podlivaev, M.M. Maslov. // *Phys. Lett. A* – 2012. – Vol. 376. Issue 45. – P. 3146 (2012).
16. Давыдов, И. В. Аномальная термическая устойчивость метастабильного фуллерена C₂₀ / И. В. Давыдов, А. И. Подливаев, Л. А. Опенев // *ФТТ*. — 2005. — Т. 47. — Вып. 4. — С. 751–757.
17. Опенев, Л. А. К вопросу о термической устойчивости пентаграфена / Л. А. Опенев, А. И. Подливаев // *Письма в ЖЭТФ*. — Т. 107. — Вып. 11. — С. 747–752.
18. MacDonald, A.H. Materials science: graphene moiré mystery solved? / A.H. MacDonald, Rafi Bistritzer // *Nature*. – 2011. – Vol. 474. - №. 7352. – P. 453-454.
19. Демин, В. А. Наносетки графен-графен на основе бислоев с углом муара $\theta=30^\circ$ / В. А. Демин, Л. А. Чернозатонский // *Труды XVII международной молодежной конференции*. — Москва, 2018. — С. 156–158.
20. Чернозатонский, Л. А. Особенности муаровых 30° биграфеновых структур с замкнутыми отверстиями / Л. А. Чернозатонский, В. А. Демин // *Письма в ЖЭТФ*. — 2018. — Т. 107, № 5–6. — С. 333–337.
21. He K. Controlled formation of closed-edge nanopores in graphene / K. He, A.W. Robertson, C. Gong, C.S. Allen, Q. Xu, H. Zandbergen, J.C. Grossman, A.I. Kirkland, J.H. Warner // *Nanoscale*. – 2015. Vol. 7. – P. 11602-11608.
22. Чернозатонский, Л. А. Квазидвумерные бислойные материалы на основе графена: структуры, свойства и приложения / Л. А. Чернозатонский // *Тезисы докладов Всероссийской конференции с международным участием «Сильно коррелированные двумерные системы: от теории к практике»*. — Якутск, 2018. — С. 14.
23. Богданова, И. С. Муар-эффект графеновых слоев / И. С. Богданова, Ю. В. Долгачев, Л. П. Арефьева // *Современные научные исследования и разработки*. — 2017. — № 8 (16). — С. 96–99.
24. Ren H. Efficient energy gap tuning for T-carbon via single atomic doping / Hao Ren, Hongqin Chu, Zhongtao Li, Tongtao Yue, Zhenpeng Hu // *Chemical Physics*. – 2019. – Vol. 518. – P. 69-73.